

⑫ 公開特許公報 A

昭62-121603

⑬ Int.Cl.

B 01 D 13/00  
13/04

識別記号

庁内整理番号

B-8014-4D  
L-8314-4D

⑭ 公開 昭和62年(1987)6月2日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全 12 頁)

⑮ 発明の名称 複合半透膜及びその製造方法

⑯ 特 願 昭61-160178

⑰ 出 願 昭61(1986)7月8日

優先権主張 ⑱ 昭60(1985)8月5日 ⑲ 日本(J.P.) ⑳ 特願 昭60-171249

㉑ 昭60(1985)8月26日 ㉒ 日本(J.P.) ㉓ 特願 昭60-185903

㉔ 発 明 者 植 村 忠 廣 大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内  
㉕ 発 明 者 姫 島 義 夫 大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内  
㉖ 発 明 者 栗 原 優 大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内  
㉗ 出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番地

明 細 書

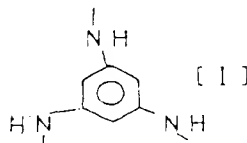
1. 発明の名称

複合半透膜及びその製造方法

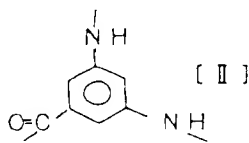
2. 特許請求の範囲

1. 微多孔性支持膜と該支持膜を被覆する超薄膜からなる複合半透膜において、前記超薄膜が架橋芳香族ポリアミドからなり、かつ該架橋芳香族ポリアミドには少なくとも2つの-NH基を有する3価以上の多官能アリール残基成分を含むことを特徴とする複合半透膜。

2. 特許請求の範囲第1項において、少なくとも2つの-NH基を有する3価以上の多官能アリール残基成分が、下記式〔I〕、又は〔II〕で示されるアリール残基成分から選ばれる一種以上であることを特徴とする複合半透膜。



〔I〕

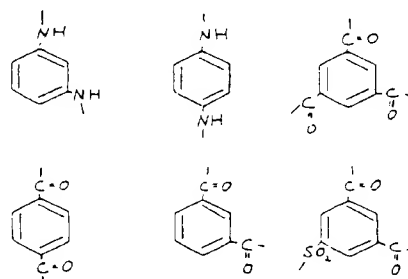


〔II〕

- 1 -

3. 特許請求の範囲第2項において、一般式〔I〕、又は〔II〕で示されるアリール残基成分から選ばれる一種以上の成分を5重量%以上構成成分として含むことを特徴とする複合半透膜。

4. 特許請求の範囲第1項において、架橋芳香族ポリアミドが下記式で示される構成成分を少なくとも一種以上含むことを特徴とする複合半透膜。



5. 特許請求の範囲第1項において、超薄膜の厚さが10nm~1,000nmの範囲であることを特徴とする複合半透膜。

6. 特許請求の範囲第1項において、微多孔性支持膜がポリスルホンからなることを特徴とする複

- 2 -

合半透膜。

7. 特許請求の範囲第1項において、微多孔性支持膜がポリエステルまたは芳香族ポリアミドから選ばれる少なくとも一種を主成分とする布帛によって強化されてなることを特徴とする複合半透膜。

8. 特許請求の範囲第1項において、超薄膜が界面重縮合によって形成された架橋芳香族ポリアミドからなることを特徴とする複合半透膜。

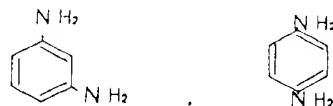
9. 微多孔性支持膜と該支持膜を被覆する架橋芳香族ポリアミド超薄膜からなる複合半透膜の製造方法において、前記超薄膜を、平均官能度2.05以上の芳香族アミンを含有する水溶液と、平均官能度2.00以上の芳香族酸塩化物を含有する水と非混和性の有機溶媒溶液との界面重縮合反応によって得ることを特徴とする複合半透膜の製造方法。

10. 特許請求の範囲第9項において、芳香族アミンの平均官能度が、2.05～3.00であることを特徴とする複合半透膜の製造方法。

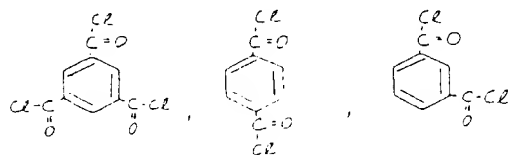
11. 特許請求の範囲第9項において、芳香族酸

— 3 —

種以上含むことを特徴とする複合半透膜の製造方法。



16. 特許請求の範囲第9項において、芳香族酸塩化物が下記式で示される化合物を少なくとも一種以上含むことを特徴とする複合半透膜の製造方法。



17. 特許請求の範囲第9項において、有機溶媒がn-ヘキサン、トリフロロトリクロロエタンから選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする複合半透膜の製造方法。

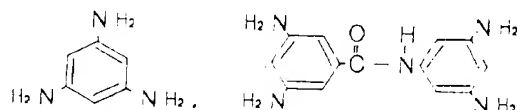
18. 特許請求の範囲第9項において、微多孔性支持膜がポリスルホンからなることを特徴とする

— 5 —

塩化物の平均官能度が、2.00～3.00であることを特徴とする複合半透膜の製造方法。

12. 特許請求の範囲第9項において、芳香族アミンの平均官能度が、2.05～3.00であり、芳香族酸塩化物の平均官能度が、2.00～3.00であることを特徴とする複合半透膜の製造方法。

13. 特許請求の範囲第9項において、芳香族アミンが下記式で示される化合物を少なくとも一種以上含むことを特徴とする複合半透膜の製造方法。



14. 特許請求の範囲第9項において、芳香族アミンの少なくとも5重量%が1,3,5-トリアミノベンゼンであることを特徴とする複合半透膜の製造方法。

15. 特許請求の範囲第13項において、芳香族アミンが下記式で示される化合物を少なくとも一

— 4 —

種以上含むことを特徴とする複合半透膜の製造方法。

19. 特許請求の範囲第9項において、微多孔性支持膜がポリエステルまたは芳香族ポリアミドから選ばれる少なくとも一種を主成分とする布帛によって強化されてなることを特徴とする複合半透膜の製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明 (産業上の利用分野)

本発明は、液状混合物の成分を選択透過分離するための半透膜に関するものであり、特に海水およびカン水を脱塩して淡水化することができ、また染色廃水や、電着塗料廃水等の公害発生原因である汚水等から、その中に含まれる汚染あるいは有効物質を選択的に除去又は回収し、ひいては、廃水のクローズド化に寄与することができる半透性複合膜に関する。

(従来の技術)

従来、工業的に利用されている半透膜には、酢酸セルロースから作った非対称膜として、例えば米国特許第3,133,132号明細書及び同第3,133,1

— 6 —

37号明細書に記載されたロブ型の膜がある。しかし、この膜は、耐加水分解性、耐微生物性、耐薬品性などに問題があり、特に透過性を向上しようとすると耐圧性、耐久性を兼ね備えた膜が製造できず、一部使用されているが広範囲の用途に実用化されるに至っていない。これらの酢酸セルロース非対称膜の欠点をなくした新しい素材に対する研究は、米国、日本を中心に盛んに行なわれているが、芳香族ポリアミド、ポリアミドヒドラジド（米国特許第 3,567,632号明細書）、ポリアミド酸（特公昭55-37282号公報）、架橋ポリアミド酸（特公昭56-3769号公報）、ポリイミダゾピロロン、ポリスルホンアミド、ポリベンズイミダゾール、ポリベンズイミダゾロン、ポリアリーレンオキシドなど、その一部の欠点を改良する素材は得られているものの、選択分離性あるいは透過性等の面では酢酸セルロース膜より劣っている。

一方、ロブ型とは型を異にする半透膜として多孔性支持体（支持膜）上に実質的に膜性能を司ど

— 7 —

すなわち水中に溶解している無機および有機物に対する高い排除率、高造水量、耐熱性、耐薬品性、耐圧性、耐久性、耐塩素性、耐過酸化水素性といった特性を全て満足するものは得られていない。（発明が解決しようとする問題点）

逆浸透法は、その原理から多くの分野への用途展開が期待され、その応用分野も海水淡水化、カン水淡水化に代表される脱塩分野から、有機物の濃縮回収、超純水製造、有機液体混合物分離に至るまで非常に広範囲にわたっている。それに伴い逆浸透膜に対する要求特性も用途に応じて多種多様なものになっているが基本的には分離性能（排除率：Rej.（%）、造水量：Flux（ $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ ）、耐久性（ $\text{m}$ 値：造水量の経時変化、 $\text{m}$ 値 $=\log(Q_{t2}/Q_{t1})/\log(t2/t1)$ 、 $t1$ 、 $t2$ は初期および一定時間後の時間、 $Q_{t1}$ 、 $Q_{t2}$ は $t1$ 、 $t2$ 時間後の造水量を表す）、耐圧性、耐熱性、耐酸化性、使用pH領域、耐微生物性、耐薬品性、耐溶媒性、耐保存安定性などが要求される。現在のところ不均

— 9 —

る活性層（超薄膜）を被覆した複合膜が開発されている。複合膜においては、活性層と多孔性支持体を各々の用途に最適な素材を選ぶことが可能となり、製膜技術の自由度が増す。また常時湿潤状態で保存しなければならないロブ型膜とは異なり乾状態での保存が可能であるなどの利点がある。

これらの複合膜には多孔性支持体上に直接活性層を被覆した型のもものと、多孔性支持体上にゲル化層を介して活性層を被覆した型のものとの2種類がある。前者の具体例は米国特許第 3,744,642号明細書、同第 3,926,798号明細書、特開昭55-147106号公報、米国特許第 4,557,949号明細書、同第 4,366,062号明細書、特開昭58-24303号公報などがあり、後者の具体例としては、特開昭49-133282号公報、特公昭55-49524号公報、特公昭55-38164号公報、PBレポート80-182090号、米国特許第 4,387,024号明細書、同第 4,559,139号明細書などが知られている。

これらの複合膜は、従来、膜に対する要求特性

— 8 —

一膜および複合膜においてこれらの要求を全て満足したものは開発されていない。例えば架橋ポリアミドを活性層に持つ複合膜において従来の逆浸透膜は、運転時間に対する造水量の低下（ $\text{m}$ 値の低下）が著しかった。つまり、実用化に対して魅力的な逆浸透膜の $\text{m}$ 値はおよそ-0.02程度でありこれは3年間の運転に対して約2割の造水量低下に相当する。

この値を満足できない逆浸透膜は初期性能がいかに優れたものであっても経済面の点で有用なものとは言えない。

一方、有機物の排除率は90%以上であることが実用レベルとして要求されるがイソプロピルアルコール、エチレンジアミン、酢酸に代表される中性、塩基性、酸性分子の排除率においてこの要求を全て満足する逆浸透膜は開発されていない。

また、ポリアミドまたは架橋ポリアミド系逆浸透膜の一部は耐塩素性があるとされながらも塩素接触後、造水量が2～3割減少するのが常であった（ジャーナル オブ アプライド ポリマ サ

— 10 —

イエンス) (Journal of Applied Polymer Science, vol. 29, 3369(1984)) し、長時間又は高濃度の溶媒接触においては、分解に起因すると考えられるような排除率低下および造水電増加現象が起こり回復する事はない。

そして、海水淡水化において供給塩水(35000ppm)に対して56kg/㎡の圧力で塩排除率99%以上、造水量0.8m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>・日以上であり、カン水淡水化においては供給塩水(1500ppm)に対して、15~30kg/㎡の圧力で塩排除率99%以上、造水量0.7~1.3m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>・日以上の分離性能を有し、かつ運転時間に対する造水量の低下、有機物の排除率および耐酸化性を有する逆浸透膜でないと実用に際して魅力のあるものとは言えない。現在開発されている逆浸透膜はこれらの要求の一部しか満たされておらず、実用に際して様々の制限があるのが現状である。

(問題点を解決するための手段)

上記目的を達成するため本発明は下記の構成からなる。

- 11 -

うるアミド結合を主成分とする架橋重合体である。芳香環の置換基の種類および置換位置は特に限定されるものではない。置換基としては、例えばメチル、エチル基に代表される低級アルキル基、メトキシ基、エトキシ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、カルボン酸基、カルボン酸エステル基、アミノ基、N-メチルアミノ基、ジメチルアミノ基に代表されるN-アルキルアミノ基、四級アンモニウム基、アシル基、水酸基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン、ニトロ基などから任意に選ぶことができるが膜の分離性能を考慮するとメトキシ基、スルホン酸基、カルボン酸基、アミノ基、四級アンモニウム基などを好ましい例として挙げる事ができる。

置換基の位置は特に限定されるものでないが好ましくは立体的に込み合わない位置がよい。

以上の点を考慮した架橋芳香族ポリアミド構成成分としては例えば

- 13 -

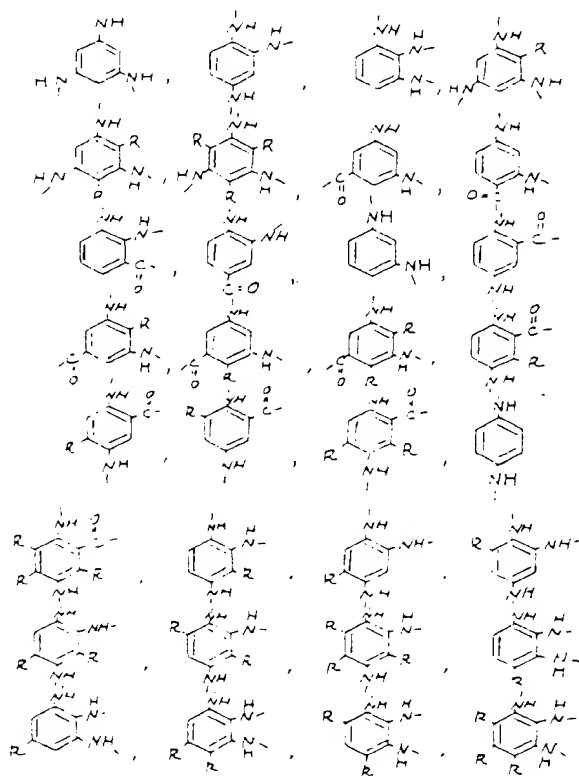
1. 微多孔性支持膜と該支持膜を被覆する超薄膜からなる複合半透膜において、前記超薄膜が架橋芳香族ポリアミドからなり、かつ該架橋芳香族ポリアミドには少なくとも2つの-NH基を有する3価以上の多官能アリアル残基成分を含むことを特徴とする複合半透膜。

2. 微多孔性支持膜と該支持膜を被覆する架橋芳香族ポリアミド超薄膜からなる複合半透膜の製造方法において、前記超薄膜を、平均官能度2.05以上の芳香族アミンを含有する水溶液と、平均官能度2.00以上の芳香族酸塩化物を含有する水と非混和性の有機溶媒溶液との界面重縮合反応によって得ることを特徴とする複合半透膜の製造方法。

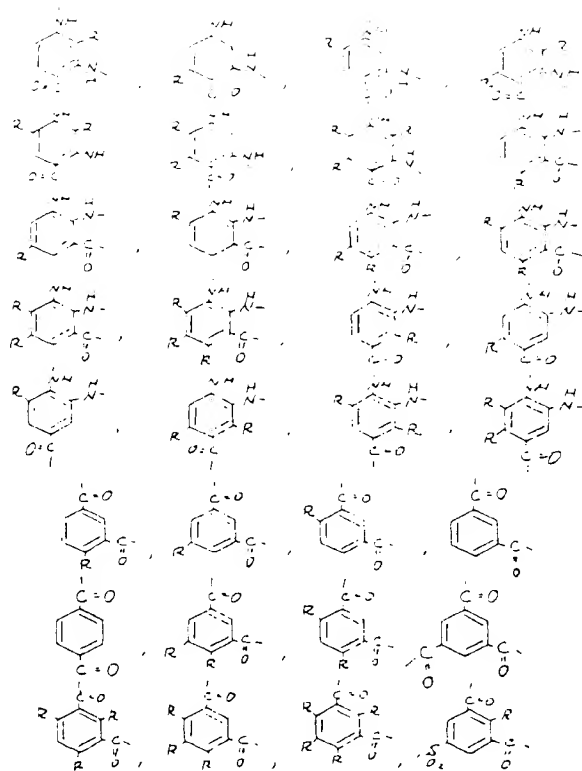
本発明において、超薄膜層は通常界面重縮合反応により形成された架橋芳香族ポリアミドであり、その厚さは100Å~10,000Åの間からその目的に応じて任意に選ぶことができる。

本発明において架橋芳香族ポリアミドとは、置換および/または無置換芳香環とそれらを連結し

- 12 -

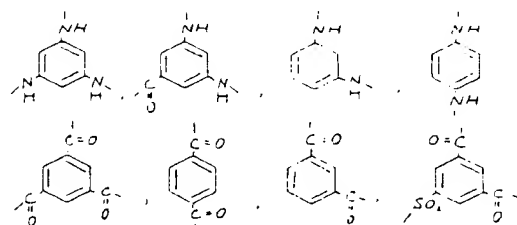


- 14 -



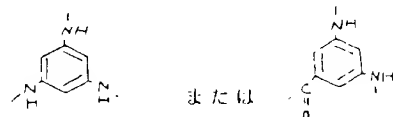
- 15 -

好ましい態様としては、



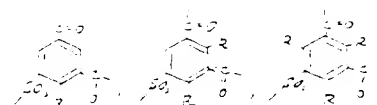
が超薄膜層の構成成分となる事が好ましい。

またこの際、高分離性能、安定した造水量、耐塩素性、耐過酸化水素性、有機物分離性などの点から



を構成成分として含有することが好ましい。上記構成成分の含有率は特に限定されるものではないが、これらのうち少なくとも1種を5重量%以上構成成分として含有する複合半透膜は、極めて高い脱塩率と有機物の除去率、そして高架橋密度に由来する超薄膜層の構造安定性による造水量の低下率が低いという特性を有する為に特に好ましい。

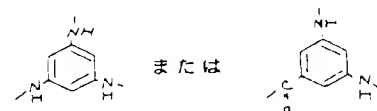
- 17 -



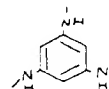
(式中Rは、メトキシ基、スルホン酸基、カルボン酸基、アミノ基、四級アンモニウム基などの置換基を表わす。また、上記構成成分のうち窒素原子(-NH-)と共有結合するものとしては、水素原子または芳香環を連結するアミド結合を形成するカルボニル基があり、1級アミノ基またはアミド結合を形成する。炭素原子(-C=O)と共有結合するものとしては、水酸基または、芳香環を連結するアミド結合を形成するアミノ基があり、カルボン酸基または、アミド結合を形成する。イオウ原子(-SO<sub>2</sub>-)と共有結合するものとしては、水酸基または芳香環を連結するスルホンアミド結合を形成するアミノ基があり、スルホン酸基またはスルホンアミド結合を形成する)などが挙げることができる。しかし、分離性能、造水量変化、耐酸化性など総合的な見地からみると、特に

- 16 -

5%以上含有される構成成分としては



のいずれであってもよいが逆浸透性能を考慮すると架橋芳香族ポリアミドが



を5重量%以上構成成分として含有することが最も好ましい。

本発明において、好ましい微多孔性支持膜としてはポリエステルまたは芳香族ポリアミドから選ばれる少なくとも一種を主成分とする布帛により強化されたポリスルホン支持膜を例示することができる。

多孔性支持体は、実質的には分離性能を有さない層で、実質的に分離性能を有する薄膜に強度を与えるために用いられるものであり、均一な微細な孔あるいは片面からもう一方の面まで徐々に大

- 18 -

きな微細な孔をもっていて、その微細孔の大きさはその片面の表面が1000Å以下であるような構造の支持体が好ましい。上記の多孔性支持体は、ミリポアフィルタ(VSWP)や東洋濾紙(ジュ10)のような各種市販材料から選択することもできるが、通常は、“オフィス・オブ・セイレーン・ウォーター・リリーチ・アンド・ディベロップメント・プログレス・レポート” No. 359 (1968)に記載された方法に従って、製造できる。その素材にはポリスルホンや酢酸セルロース、硝酸セルロースやポリ塩化ビニル等のホモポリマあるいはブレンドしたものが通常使用され、例えば、ポリスルホンのジメチルホルムアミド(DMF)溶液を密に織ったポリエステル布あるいは不織布の上に一定の厚さに成型し、それをドデシル硫酸ソーダ0.5重量%及びDMF 2重量%含む水溶液中で湿式凝固させることによって、表面の大部分が直径数10nm以下の微細な孔を有した多孔性支持体が得られる。

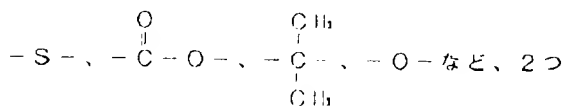
次に本発明の第2番目の発明である製造方法に

— 19 —

式〔Ⅱ〕において、 $R_1 \sim R_{10}$ のうち2つ以上は反応性アミノ基であるが、この数は耐酸化性を有する膜を得るということで好ましくは、10~2であり、より好ましくは7~2であり、原料の入手し易さ、取り扱い易さからして更に好ましくは、4~2である。

上記式〔Ⅱ〕において、 $R_1 \sim R_{10}$ のうち、アミノ基以外の置換基としては、 $-H$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-C_3H_7$ 、 $-SO_3H$ 、 $-COOH$ 、 $-NHCH_3$ 、 $-OH$ 、 $-COCH_3$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ など架橋ポリアミドの形成を阻害しないものであればいずれであってもよい。水の透過性を考えると好ましくは、 $-H$ 、 $-OCH_3$ 、 $-SO_3H$ 、 $-COOH$ 、 $-OH$ など親水性を有する置換基が用いられる。

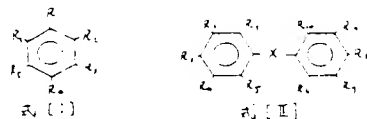
また、 $X$ は単結合、 $-NHCO-$ 、 $-SO_2-$ 、



— 21 —

ついて説明する。

本発明方法において使用する芳香族アミンとは、下の式〔Ⅰ〕および〔Ⅱ〕で示されるもので、下の式〔Ⅰ〕において $R_1 \sim R_6$ のうち、2つ以上は、反応性アミノ基であり、アミノ基の数は6~2が好ましく、化合物の取り扱い易さからして、さらに好ましくは3~2である。

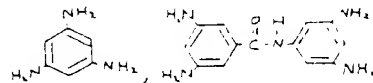


上記式〔Ⅰ〕の $R_1 \sim R_6$ のうちアミノ基以外の置換基としては、 $-H$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-C_3H_7$ 、 $-SO_3H$ 、 $-NHCH_3$ 、 $-OH$ 、 $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}CH_3$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ など架橋ポリアミドの形成を阻害しないものであればいずれであってもよく、好ましくは $-H$ 、 $-OCH_3$ 、 $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-OH$ など水の透過性を増すために親水性を有する置換基が用いられる。

— 20 —

の芳香環を結合させるものであればいずれであってもよく、好ましくは、 $-NHCO-$ 、

$-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-$ 、 $-O-$ など酸素を有する結合が水との相互作用の点で好ましく、更に好ましくは、 $-O-$ 、 $-NHCO-$ が水との親和性の点において好ましい。置換基の位置については特に限定されるものでないが、分離性能を考慮すると立体障害の少ない位置が好ましい。これ等の芳香族アミンにおいて分離性能、耐久性などを考慮すると、本発明における芳香族アミンは



から選ばれる少なくとも1種の芳香族アミンを5重量%以上含有していることが必須である。

しかし、膜の分離性能、耐塩素性、耐過酸化水素性、造水量の経時変化など総合的な面から考慮すると、下記式で示されるトリアミノベンゼンを5重量%以上含有する芳香族アミンを用いる事が

— 22 —

特に好ましい。



本発明において酸塩化物とは、前記式〔Ⅰ〕および〔Ⅱ〕で示されるもので、式〔Ⅰ〕において  $R_1 \sim R_6$  のうち2つ以上は、反応性アシルクロライド基であるが、その数は6～2が好ましく、化合物の取り扱い易さからして、更に好ましくは2～3である。

上記式〔Ⅰ〕の  $R_1 \sim R_6$  のうちアシルクロライド基以外の置換基としては、 $-H$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-C_3H_7$ 、

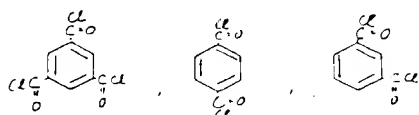
$\begin{array}{c} O \\ || \\ -CCH_3 \end{array}$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$  など架橋ポリアミドの形成を阻害しないものであればよく、好ましくは $-H$ 、 $-OCH_3$  など水の透過性を増すために親水性を有する置換基が用いられる。

前記式〔Ⅱ〕において、 $R_1 \sim R_{10}$  のうち2つ以上はアシルクロライド基であるが、この数は耐

— 23 —

ましくは、 $-O-$ 、 $-NHCO-$  が水との親和性の点において好ましい。置換基の位置については特に限定されるものでないが、分離性能を考慮すると立体障害の少ない位置が好ましい。

従って、本発明における芳香族酸塩化物は、



から選ぶことができる。

本発明において芳香族アミンの平均官能度とは、1種以上の2官能以上の芳香族アミンからなる芳香族アミンにおいてアミノ基の総数を分子数で割った値に等しい。また芳香族酸塩化物の平均官能度とは、1種以上の2官能以上の芳香族酸塩化物からなる芳香族酸塩化物において、アシルクロライド基の総和を分子数で割ることにより得られる値に等しい。このようにして得られる芳香族アミンの平均官能度は2.05以上であればいずれでもよいが、膜性能および化学的安定性の面からは、2.05～3.00が好ましい。

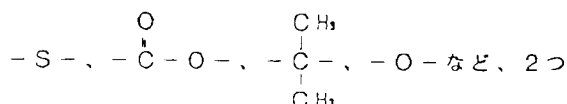
— 25 —

酸化性を有する膜を得るということで好ましくは、7～2であり、原料の入手し易さ、取り扱い易さからして更に好ましくは、4～2である。

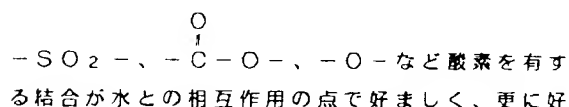
上記式〔Ⅱ〕において、 $R_1 \sim R_{10}$  のうち、上記以外の置換基としては、 $-H$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-C_3H_7$ 、 $-COCH_3$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$  など架橋ポリアミドの形成を阻害しないものであればいずれであってもよい。水の透過性を考えると好ましくは、

$-H$ 、 $-OCH_3$  など親水性を有する置換基が用いられる。

また、 $X$  は単結合、 $-NHCO-$ 、 $-SO_2-$ 、



の芳香環を結合させうるものであればいずれであってもよく、好ましくは、 $-NHCO-$ 、



— 24 —

また酸塩化物の平均官能度は、2.00以上であれば特に限定されるものでないが分離性能を考慮すると2.00～3.00である。

本発明において有機溶媒とは、水と非混和性でありかつ酸塩化物を溶解し微多孔性支持膜を破壊しないことが必要であり、界面重合により架橋芳香族ポリアミドを形成しうるものであればいずれであってもよい。

好ましい例としては炭化水素化合物、シクロヘキサン、トリフロロトリクロロエタンなどが挙げられるが、反応速度、溶媒の揮発性からは好ましくはn-ヘキサン、トリフロロトリクロロエタンから選ばれる少なくとも1種であり、引火性という安全上の問題を考慮すると更に好ましくはトリフロロトリクロロエタンである。

#### 〔実施例〕

以下にアミン成分として1,3,5-トリアミノベンゼン、3,3',5,5'-テトラアミノベンズアニリド、2,3',4,5'-テトラアミノベンズアニリドのうちから選ばれる1種以上のアミンを含み、また酸クロ

— 26 —

ライド成分としてトリメシン酸クロライド、テフタル酸クロライドから選ばれる1種以上の酸クロライドを用いる事により製膜された逆浸透複合膜の膜性能を示す。

選別分離性能として、食塩の排除率は電気伝導度の測定による通常の手段により決定し、有機化合物の排除率は全有機炭素量測定装置を用いた。

また、透過性能として水透過速度は単位面積、単位時間当りの水の透過量で決定した。

#### 参考例 1

本発明に用いた1,3,5-トリアミノベンゼン以下の手法により製造した。

5-ニトロ-m-フェニレンジアミン100.0gをアセトン100mlに溶解し、吸引濾過により不溶分を濾別した。得られた溶液に活性炭15.0gを加え、攪拌後、吸引濾過によって活性炭を除去した。この溶液を僅かに結晶が析出するまで濃縮し、水200mlを加えた。析出した固体を吸引濾過により濾過し、減圧乾燥を行なったところ、精製5-ニトロ-m-フェニレンジアミン68.5g

— 27 —

液を濾別後、母液のテトラヒドロフランを減圧留去した後メタノールを加え、析出した粉末を濾別乾燥すると白色粉末3,3',5,5'-テトラニトロベンズアニリド52.7gを得た。

次に、加圧容器中に、3,3',5,5'-テトラニトロベンズアニリド50.00g、白金/炭素(5%)5.00gおよびジオキサン500mlを加え水素圧4~2kg/cm<sup>2</sup>、80℃で3時間反応させた。放冷後、触媒を濾別し、ジオキサンを減圧留去すると黄色粉末3,3',5,5'-テトラアミノベンズアニリド34gを得た。

#### 参考例 3

本発明に用いた2',3,4',5'-テトラニトロベンズアニリドは以下の手法により製造した。

2,4-ジニトロアニリン18.05g、トリエチルアミン12.97g、ベンゼン750mlを入れ窒素雰囲気下、攪拌を行なった。そこに、3,5-ジニトロ塩化ベンゾイル25.00gを加え、その後6時間加熱還流を行なった。反応溶液を熱口過し、母液を冷却すると、2',3,4',5'-テトラニトロ

— 29 —

を得た。この精製5-ニトロ-m-フェニレンジアミン55.0g、白金/炭素(5%)1.06g及びジオキサン580mlを密閉容器中に入れ、水素圧4~1kg/cm<sup>2</sup>、80℃で、851rpmの早さで攪拌すると25分以内に水素の吸収が止り、その後更に80℃で1時間攪拌を続けた後、放冷した。触媒を濾別後、母液を250mlに濃縮し、その後n-ヘキサンを250ml加え白色沈澱を濾別した。この白色固体をn-ヘキサンで洗浄後、乾燥すると、3,5-トリアミノベンゼン39gを得た。収率=88%であった。

#### 参考例 2

本発明に用いた3,3',5,5'-テトラアミノベンズアニリドは以下の手法により製造した。

3,5-ジニトロアニリン36.9gを脱水テトラヒドロフランに溶解し、そこにトリエチルアミン26.4gを加えた。反応容器内を窒素雰囲気下保ち、3,5-ジニトロ塩化ベンゾイル51.0gの脱水テトラヒドロフラン溶液を滴下し、室温で4時間攪拌後、更に4時間加熱還流を行なった。沈

— 28 —

ベンズアニリドの結晶が析出したので濾別した。

次に加圧容器中に2',3,4',5'-テトラニトロベンズアニリド3.00gと白金/炭素(5%)0.18g及び、ジオキサン85mlを入れ、水素圧3~1kg/cm<sup>2</sup>、80℃で10時間反応を行なった。放冷後触媒を濾別し、ジオキサンを減圧留去したところ、2',3,4',5'-テトラアミノベンズアニリドの褐色の粉末を得た。

#### 参考例 4

本発明において使用した繊維補強ポリスルホン支持体は、以下の手法により製造した。

タテ30cmヨコ20cmの大きさのポリエステル繊維からなるタフタ(タテ系、ヨコ系とも150デニールのマルチフィラメント系、繊維密度タテ90本/インチ、ヨコ67本/インチ、厚さ160μ)をガラス板上に固定し、その上にポリスルホン(ユニオン・カーバイト社製のUdel-P3500)の15重量%ジメチルホルムアミド(DMF)溶液を200μの厚みで室温(20℃)でキャストし、ただちに純水中に浸漬して5分間放置するこ

— 30 —



とによって繊維補強ポリスルホン支持体（以下FR-P-S支持体と略す）を製作する。このようにして得られたFR-P-S支持体（厚さ210～215μ）の純水透過係数は、圧力1kg/cm<sup>2</sup>、温度25℃で測定して0.005～0.01 g/cm<sup>2</sup>・sec・atmであった。

#### 実施例1

参考例4により得られたFR-P-S支持体を90℃の水中に2分間浸漬して熱水処理した後、室温の水中に入れ冷却した。

次にこのFR-P-S支持体を1,3,5-トリアミノベンゼン0.55重量%、*m*-フェニレンジアミン1.45重量%を含有する（モル比＝25：75）水溶液中に2分間浸漬した。FR-P-S支持体の表面から余分な該水溶液を取り除いた後、トリメシン酸クロライド0.5重量%テレフタル酸クロライド0.5重量%、ジメアルホルムアミド0.015重量%を含有する1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフロロエタン溶液を表面が完全に濡れるようにコーティングして1分間静置した。膜を垂直

にして余分な該溶液を液切りして除去した後、0.2重量%の炭酸ナトリウムを含む水溶液に5分間浸漬してから水洗を行なった。

得られた半透性複合膜を濃度1500ppmの食塩水を使用して、圧力15kg/cm<sup>2</sup>、25℃の条件下で逆浸透性能を評価した結果、食塩排除率99.65%、透水速度0.90 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>・日の性能であった。

#### 実施例2～4、比較例1

実施例1においてアミン成分および酸クロライド成分が第1表に示す組成である他は全く同条件で製膜し、膜性能を測定した結果を第1表に示す。

— 31 —

— 32 —

第1表

	1,3,5-トリアミノベンゼン/ <i>m</i> -フェニレンジアミン（モル比）	トリメシン酸クロライド/テレフタル酸クロライド（モル比）	アミン平均官能度	酸クロライド平均官能度	脱塩率（%）	透水速度（m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ・日）
実施例2	1/3	7/3	2.25	2.70	99.61	1.02
実施例3	1/3	1/0	2.25	3.00	99.50	0.84
実施例4	1/1	1/1	2.50	2.50	99.45	0.85
比較例1	0/1	1/1	2.00	2.50	99.20	0.75

— 33 —

#### 実施例5、比較例2

実施例1において得られた半透性複合膜の水分透過量変化を表わす $m$ 値 [ $m$ 値 =  $\log(Q t_2 / Q t_1) / \log(t_2 / t_1)$ 、 $t_1$ 、 $t_2$ は初期および一定時間、 $Q t_1$ 、 $Q t_2$ は $t_1$ 、 $t_2$ 時間後の造水量を表わす]を測定した。その結果1000時間の $m$ 値は、-0.011であった。同様に比較例1の膜の $m$ 値は-0.04であった。

#### 実施例6

実施例1において得られた半透性複合膜の膜性能を、運転条件が原水に残留塩素10ppmとなるように塩素を添加しpHを7.5にコントロールした以外は実施例1と同条件で100時間後に測定したところ食塩排除率99.05%、水分透過量0.83 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>・日であった。塩素の添加を停止した後500ppmのリン酸3ナトリウムで洗浄し、さらに1000ppmのリン酸で洗浄することにより、食塩排除率は99.65%、透水速度は1.08 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>・日に回復した。

— 34 —

## 比較例 3

実施例 1 においてアミン成分が *m*-フェニレンジアミン、酸クロライドがトリメシン酸クロライドである以外は同様の条件で製膜し、膜性能を評価した結果、食塩排除率 93.3%、透水速度は  $0.8 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$  であった。

## 実施例 7

実施例 1 で得られた膜のイソプロピルアルコールの分離性能を、濃度 1000 ppm、静水圧力  $1.5 \text{ kg/cm}^2$ 、温度 25℃ で測定したところ排除率は 96.8% であった。

## 比較例 4

比較例 3 で得られた膜を実施例 7 と同一条件下で測定したところ排除率 87.7% であった。

## 実施例 8

実施例 7 においてイソプロピルアルコールがエチレンジアミンである他は全く同一条件下で測定を行なったところ排除率は 95.5% であった。

## 比較例 5

比較例 4 においてイソプロピルアルコールがエ

— 35 —

(モル比 = 4:3:5:7) 含有 1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン溶液を表面が完全に濡れるようにコーティングして 1 分間静置した。膜を垂直にして余分な該溶液を液切りして除去した後、膜の表面に 1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタンを表面が完全に濡れるようにコーティングして 30 秒間静置した膜を垂直にして液切りした後、室温下で乾燥した。このようにして得られた複合膜を浸透圧が  $2.5 \text{ kg/cm}^2$  の 3.5% 合成海水を使用して  $5.6 \text{ kg/cm}^2$ 、25℃ の条件下で逆浸透テストした結果、排除率 99.0%、透水速度  $0.85 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$  の性能が得られた。

## 実施例 11~13

参考例 4 によって得られる FR-PS 支持体の新鮮なものを、第 2 表に示すモル比で、2,3',4,5'-テトラアミノベンズアニリドと *m*-フェニレンジアミンを、合せて 2 重量% 含む水溶液中に 2 分間浸漬した。過剰の水溶液を除去した後に、第 2 表に示すモル比で、トリメシン酸クロライドとテレフタル酸クロライドを、合せて 0.063 重量%

— 37 —

チレンジアミンである他は全く同一条件下で測定を行なったところ排除率は 93.3% であった。

## 実施例 9

実施例 7 においてイソプロピルアルコールが酢酸である他は全く同一条件下で測定を行なったところ排除率は 50.0% であった。

## 比較例 6

比較例 4 においてイソプロピルアルコールが酢酸である他は全く同一条件下で測定を行なったところ排除率は 43.9% であった。

## 実施例 10

参考例 4 で得られた FR-PS 支持体を 90℃ の水中に 5 分間浸漬して熱水処理した後、室温の水中に入れ冷却した。次にこの FR-PS 支持体を 1,3,5-トリアミノベンゼン 1.00 重量%、*m*-フェニレンジアミン 1.00 重量% 含有する (モル比 = 4:7:5:3) 水溶液中に 2 分間浸漬した。FR-PS 支持体の表面から余分な該水溶液を取り除いた後、トリメシン酸クロライド 0.05 重量%、テレフタル酸クロライド 0.05 重量%

— 36 —

含む、トリフルオロトリクロロエタン溶液を表面が完全に濡れるようにコーティングし、30 秒間静置し液切りを行なった。このようにして得られた複合膜を圧力  $5.6 \text{ kg/cm}^2$ 、原水 3.5% NaCl を含む合成海水 25℃ の条件下で逆浸透テストを行なった。その結果を第 2 表に示す。

— 38 —

第 2 表

	2,3',4,5'-テトラアミノ ベンズアニリド (モル比)	トリメシン酸クロラ イド/テレフタル酸 クロライド (モル比)	アミン平均 官能度	酸クロライド 平均官能度	脱塩率 (%)	水分透過 ( $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ )
実施例11	1/3	1/3	2.50	2.25	99.0	0.86
実施例12	1/3	1/1	2.50	2.50	99.4	0.86
実施例13	1/3	3/1	2.50	2.75	99.1	0.73

- 39 -

## 実施例 14 ~ 17

参考例4によって得られるFR-PS支持体の新鮮なものを、第3表に示すモル比で、3,3',5,5'-テトラアミノベンズアニリドと

-フェニレンジアミンを、合せて2重量%含む水溶液中に2分間浸漬した。過剰の水溶液を除去した後に、第3表に示すモル比で、トリメシン酸クロライドとテレフタル酸クロライドを、合せて0.063重量%含む、トリフルオロトリクロロエタン溶液を表面が完全に濡れるようにコーティングし30秒間静置し液切りを行なった。このようにして得られた複合膜を圧力56 kg/cm<sup>2</sup>、原水3.5% NaClを含む合成海水25℃の条件下で逆浸透テストを行なった。その結果を第3表に示す。

- 40 -

第 3 表

	3,3',5,5'-テトラアミノ ベンズアニリド (モル比)	トリメシン酸クロラ イド/テレフタル酸 クロライド (モル比)	アミン平均 官能度	酸クロライド 平均官能度	脱塩率 (%)	水分透過 ( $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ )
実施例14	1/3	1/3	2.50	2.25	99.1	1.01
実施例15	1/3	1/1	2.50	2.50	99.1	1.00
実施例16	1/3	3/1	2.50	2.75	99.2	1.10
実施例17	1/3	1/0	2.50	3.00	99.4	1.01

- 41 -

## 実施例 18

実施例1の製造法において、酸クロライド成分のモル比が4:6であること、ジメチルホルムアミドを0.008重量%含むこと、炭酸ナトリウムを含む水溶液に浸漬しないこと以外は同一条件で製造した半透性複合膜を濃度1500ppmの食塩水を使用して、圧力30 kg/cm<sup>2</sup>、25℃の条件下で逆浸透性能を評価した結果、食塩排除率99.7%、透水速度1.40 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>・日の性能であった。

## 実施例 19

実施例10において、ポリ(メタフェニレンイソフタルアミド)を補強繊維とするFR-PS支持体を用い、架橋反応後の1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタンによる表面洗浄を行なわない条件で製膜を行なった。このようにして得られた複合膜を浸透圧が25 kg/cm<sup>2</sup>の合成海水を使用して56 kg/cm<sup>2</sup>、25℃の条件下で逆浸透テストした結果、食塩排除率98.9%、透水速度0.69 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>・日であった。

- 42 -

また、この膜を1N-NaOH水溶液に25℃で7日間浸漬した後上記と同条件で逆浸透テストを行なったところ、食塩排除率98.9%、透水速度0.68  $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ であった。

#### 実施例20

実施例1で得られた半透性複合膜を残留塩素濃度1000ppm、pH10.3の水溶液中に室温下18時間浸漬した後、実施例1と同条件で膜性能を測定したところ食塩排除率98.2%、水分透過率2.70  $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ であった。

#### 実施例21

実施例1で得られた複合膜を2%過酸化水素水溶液中に、室温で12時間浸漬後、実施例1と同条件で膜性能を測定したところ食塩排除率99.57%、透水速度0.95  $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ であった。

#### 実施例22

参考例4で得られたFR-PS支持体を1,3,5-トリアミノベンゼンの2重量%水溶液に2分間浸漬した。FR-PS支持体表面から余分な該水溶液を取り除いた後、1,2-トリクロロ-1,2,2-トリ

- 43 -

分を除いた液を乾固し、その重量を測定したところ25mgであった。これをメチルアルコール(2ml)、エチルエーテル(10ml)の混合溶液に溶解しジアソメタンを吹き込むことによりメチルエステル化を行なった。溶媒を減圧留去した後2mlの酢酸メチルと0.5mlの無水トリフルオロ酢酸を加え5分間放置した。溶媒を減圧留去した後、1mlのメチルアルコールに溶解し、GC-MS法により組成を調べた。

その結果マススペクトルにより1,3,5-トリアミノベンゼン、*m*-フェニレンジアミンのトリフルオロアセチル化物およびトリメシン酸クロライド、テレフタル酸クロライドのメチルエステルに対応する分子イオンピークとフラグメントイオンのピークを検出した。

内部基準法を用いたガスクロマトグラフィー分析によると1,3,5-トリアミノベンゼンと*m*-フェニレンジアミンの重量比が約0.5:1.5、トリメシン酸とテレフタル酸の重量比が約0.5:0.5であった。

- 45 -

フクロエタンにテレフタル酸クロライド0.025重量%溶解した液を表面が完全に濡れるようにコーティングして1分間静置した。次に膜を垂直にして余分な該溶液を液切りして除去した後、膜の表面に1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタンを表面が完全に濡れるようにコーティングして30秒間静置した膜を垂直にして液切りした後、室温下で乾燥した。このようにして得られた複合膜を用いて、カチオン電着塗料を限外濾過法で処理した塗料成分0.5重量%を含有する濾液を圧力30  $\text{kg}/\text{cm}^2$ 、25℃の条件で逆浸透テストを行なったところ塗料成分の排除率99.7%、透水速度0.42  $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ の性能が得られた。

#### 実施例23

実施例1で得られた複合膜を適当な大きさに切り、塩化メチレン中に浸漬することにより超薄膜層を剥離した。これをガラスフィルターで吸引濾過により濾別した。

このようにして得た試料29mgを6N塩酸12mlとともに180℃で加水分解を行なった。不溶

- 44 -

#### (発明の効果)

以上実施例で示したように、本発明の半透性複合膜は、高い脱塩率、高い透水速度を有し、かつ安定な透水速度を維持する $m$ 値、また使用する上で重要な因子である耐塩素性、耐過酸化水素性といった耐酸化性にも優れ、さらに、幅広いpH領域での使用が可能な膜を提供できることがわかる。

また、低圧から高圧、超純水の製造から海水の淡水化、無機塩の分離から有機物の分離さらには電着塗料の回収にまで、幅広いグレード化が、膜組成及び製膜方法によって可能なことがわかった。

特許出願人 東レ株式会社

- 46 -